

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANT: AKIHIRO MAEZAWA ET AL.)
)
FOR: METHOD FOR MANUFACTURING RADIOGRAPHIC)
IMAGE CONVERSION PANEL AND RADIOGRAPHIC)
IMAGE CONVERSION PANEL PRODUCED BY THE)
METHOD)

CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

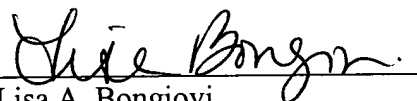
Dear Commissioner:

Enclosed herewith is a certified copy of Japanese Patent Application No. 2003-079230 filed on March 24, 2003. The enclosed Application is directed to the invention disclosed and claimed in the above-identified application.

Applicant hereby claims the benefit of the filing date of March 24, 2003, of the Japanese Patent Application No. 2003-079230, under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By: 

Lisa A. Bongiovi
Registration No. 48,933
Cantor Colburn LLP
55 Griffin Road South
Bloomfield, CT 06002
Telephone: (860) 286-2929
Customer No. 23413

Date: March 15, 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月24日

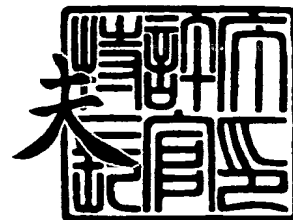
出願番号
Application Number: 特願2003-079230
[ST. 10/C]: [JP2003-079230]

出願人
Applicant(s): コニカミノルタホールディングス株式会社

2004年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2004-3006567

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2498525

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 11/08
C09K 11/77

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 前澤 明弘

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 三科 紀之

【特許出願人】

 【識別番号】 000001270

 【氏名又は名称】 コニカ株式会社

 【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012265

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 放射線画像変換パネルの製造方法及び放射線画像変換パネル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に輝尽性蛍光体層（蛍光体層）を有する放射線画像変換パネルの製造方法において、該輝尽性蛍光体層中の輝尽性蛍光体が輝尽性蛍光体原料と基板との距離を $7 \sim 60 \text{ cm}$ とし、基板温度を制御し、該輝尽性蛍光体原料を $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ で、蒸発速度を $0.5 \sim 10 \mu\text{m}/\text{min}$ とし蒸発させて気相法で形成されることを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法。

【請求項 2】 基板の温度を制御する工程が冷却工程であることを特徴とする請求項 1 に記載の放射線画像変換パネルの製造方法。

【請求項 3】 前記基板の温度を $10 \sim 200^\circ\text{C}$ に制御する冷却工程を有していることを特徴とする請求項 2 に記載の放射線画像変換パネルの製造方法。

【請求項 4】 請求項 1、2 又は 3 に記載の放射線画像変換パネルの製造方法で製造された放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層の膜厚が $50 \sim 120 \mu\text{m}$ であり、且つ、該輝尽性蛍光体層の X 線吸収量が $70 \sim 95\%$ であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【請求項 5】 前記輝尽性蛍光体層が、下記一般式（1）で表されるハロゲン化アルカリを母体とする輝尽性蛍光体を含有することを特徴とする請求項 4 に記載の放射線画像変換パネル。

一般式（1）



〔式中、 M^1 は Li 、 Na 、 K 、 Rb 及び Cs の各原子から選ばれる少なくとも 1 種のアルカリ金属原子であり、 M^2 は Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn 、 Cd 、 Cu 及び Ni の各原子から選ばれる少なくとも 1 種の二価金属原子であり、 M^3 は Sc 、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Al 、 Ga 及び In の各原子から選ばれる少なくとも 1 種の三価金属原子であり、 X 、 X' 、 X'' は F 、 Cl 、 Br 及び I の各原子から選ばれる少なくとも 1 種のハロゲン原子であり、 A は Eu 、 Tb

、I n、C e、T m、D y、P r、H o、N d、Y b、E r、G d、L u、S m、Y、T l、N a、A g、C u 及び M g の各原子から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子であり、また、a、b、e はそれぞれ $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 < e \leq 0.2$ の範囲の数値を表す。]

【請求項 6】 前記輝尽性蛍光体層中の蛍光体結晶先端の蛍光体粒子の平均粒径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 4 又 5 に記載の放射線画像変換パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は放射線画像変換パネルの製造方法及びその製造方法で得られる放射線画像（以下、放射線像ともいう）変換パネルに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、放射線画像を得るために銀塩を使用した、いわゆる放射線写真法が利用されているが、銀塩を使用しないで放射線像を画像化する方法が開発されている。

【0003】

即ち、被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収させ、しかる後この蛍光体をある種のエネルギーで励起してこの蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放射させ、この蛍光を検出して画像化する方法が開示されている。

【0004】

具体的な方法としては、支持体上に輝尽性蛍光体層を設けたパネルを用い、励起エネルギーとして可視光線及び赤外線的一方又は両方を用いる放射線像変換方法が知られている（米国特許第 3,859,527 号参照）。

【0005】

より高輝度、高感度の輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換方法として、例えば特開昭 59-75200 号等に記載されている $\text{BaFX}:\text{Eu}^{2+}$ 系（X: Cl、Br、I）蛍光体を用いた放射線像変換方法、同 61-72087 号等に記載さ

れているようなアルカリハライド蛍光体を用いた放射線像変換方法が開発されており、又、同 61-73786 号、同 61-73787 号等に記載のように、共賦活剤として Tl^{+} 及び Ce^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ag^{+} 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 In^{3+} の金属を含有するアルカリハライド蛍光体も開発されている。

【0006】

更に、近年診断画像の解析において、より高鮮鋭性の放射線像変換パネルが要求されている。

【0007】

鮮鋭性改善の為の手段として、例えば形成される輝尽性蛍光体の形状そのものをコントロールし感度及び鮮鋭性の改良を図る試みがされている。

【0008】

これらの試みの 1 つの方法として、例えば特開昭 61-142497 号等に記載されている微細な凹凸パターンを有する支持体上に輝尽性蛍光体を堆積させ形成した微細な擬柱状ブロックからなる輝尽性蛍光体層を用いる方法がある。

【0009】

また、特開昭 61-142500 号に記載のように微細なパターンを有する支持体上に、輝尽性蛍光体を堆積させて得た柱状ブロック間のクラックをショック処理を施して更に発達させた輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルを用いる方法、更には、特開昭 62-39737 号に記載されている支持体上に形成された輝尽性蛍光体層にその表面側から亀裂を生じさせ擬柱状とした放射線像変換パネルを用いる方法、更には、特開昭 62-110200 号に記載されているように、支持体上に蒸着により空洞を有する輝尽性蛍光体層を形成した後、加熱処理によって空洞を成長させ亀裂を設ける方法等が提案されている。

【0010】

更に、特開平 2-58000 号には、真空蒸着膜形成方法によって支持体上に、支持体の法線方向に対し一定の傾きをもった細長い柱状結晶を形成した輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルが記載されている。

【0011】

また、最近、 $CsBr$ などのハロゲン化アルカリを母体に Eu を賦活した輝尽

性蛍光体を用いた放射線像変換パネルが提案され、特にEuを賦活剤とすることで従来不可能であったX線変換効率の向上が可能になると期待されていた。

【0012】

しかしながら、Euは熱による拡散が顕著で、真空下における蒸気圧も高いという性質を有するため、母体中で離散しやすく、Euが母体中に、遍在して存在するという問題が発生した。その結果、Euを用いて賦活させ、高X線変換効率を得ることが難しく、市場での実用化には至らなかった。

【0013】

また、高X線変換効率を得られる希土類元素の賦活剤においては真空蒸着膜形成方法は蒸着時の加熱が基板の輻射熱となり、基盤の熱分布に影響を与える。

【0014】

この熱分布は真空度によっても変化し、熱分布によって結晶成長が不均一となり輝度、鮮鋭性に急激な乱れを生じさせ、真空蒸着形成方法では、これらの性能を制御することが難しい問題であった。

【0015】

従って、真空蒸着膜形成方法は、特に、Eu等の希土類元素を用いる場合、蒸気圧特性を制御するだけでは、高X線変換効率を達成することが困難であった。

【0016】

また、真空蒸着膜形成方法は、原材料利用効率が数%～10%にすぎず、利用効率の低さから高価なものとなり汎用性に欠けていた。（例えば、特許文献1、2を参照）

一方、塗布型輝尽性蛍光体層中に、従来実用化されていた化合物として、BF_x：Eu（X＝ハロゲン原子）等のバリウムヨウ化物があり、安価であるが、該化合物は発光領域390～410nmでの透明性が悪く、粒子表面における散乱が顕著となり、鮮鋭性を低下させるという問題があった。

【0017】

一方、特にマンモグラフィ用途に利用される場合には、高鮮鋭性が要求されるため、蛍光体層を薄膜にした放射線画像変換パネル用いる必要があり、真空蒸着膜形成方法（蒸着プレート法）で薄膜を形成し、アルカリハライド結晶を柱状

化させようとするすると結晶の形状が基板側で細くなり、表面側で太くなり、三角錐上の結晶が得られ、該結晶は特に $120\mu\text{m}$ 未満の膜厚では、蛍光体層中の蛍光体の充填率が低く、鮮鋭性、X線吸収量が極めて悪いことがわかった。(例えば、特許文献1、2を参照)

従って、市場では、輝度、鮮鋭性及びX線変換効率(X線吸収量)に優れた放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの製造方法が求められていた。

【0018】

【特許文献1】

特開平10-140148号公報

【0019】

【特許文献2】

特開平10-265774号公報

【0020】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、輝度、鮮鋭性及びX線吸収率に優れた放射線画像変換パネル及び輝尽性蛍光体の製造方法を提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【0022】

1. 支持体上に輝尽性蛍光体層(蛍光体層)を有する放射線画像変換パネルの製造方法において、該輝尽性蛍光体層中の輝尽性蛍光体が輝尽性蛍光体原料と基板との距離を $7\sim 60\text{cm}$ とし、基板温度を制御し、該輝尽性蛍光体原料を $1.0\times 10^{-2}\text{Pa}$ で、蒸発速度を $0.5\sim 10\mu\text{m}/\text{min}$ とし蒸発させて気相法で形成されることを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法。

【0023】

2. 基板の温度を制御する工程が冷却工程であることを特徴とする請求項1に記載の放射線画像変換パネルの製造方法。

【0024】

3. 前記基板の温度を $10 \sim 200^{\circ}\text{C}$ に制御する冷却工程を有していることを特徴とする前記 2 に記載の放射線画像変換パネルの製造方法。

【0025】

4. 前記 1、2 又は 3 に記載の放射線画像変換パネルの製造方法で製造された放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層の膜厚が $50 \sim 120 \mu\text{m}$ であり、且つ、該輝尽性蛍光体層の X 線吸収量が $70 \sim 95\%$ であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【0026】

5. 前記輝尽性蛍光体層が、前記一般式 (1) で表されるハロゲン化アルカリを母体とする輝尽性蛍光体を含有することを特徴とする前記 4 に記載の放射線画像変換パネル。

【0027】

6. 前記輝尽性蛍光体層中の蛍光体結晶先端の蛍光体粒子の平均粒径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記 4 又 5 に記載の放射線画像変換パネル。

【0028】

以下、本発明を更に詳細に述べる。

本発明は支持体上に輝尽性蛍光体（以下、単に蛍光体ともいう）層を有する放射線画像変換パネルの製造方法において、少なくとも 1 層の輝尽性蛍光体層が蛍光体原料を蒸発速度 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}/\text{min}$ で蒸発させ輝尽性蛍光体で形成されることを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法であり、該製造方法において、基板温度を制御する工程が冷却工程であることが本発明の効果をより奏する点で好ましい。

【0029】

即ち、輝尽性蛍光体原料と基板間距離を $7 \sim 60 \text{cm}$ とし、基板温度を制御し、蛍光体原料の蒸発速度を $0.5 \sim 10 \mu\text{m}/\text{min}$ にすることで、極細柱状結晶を有する蛍光体層を得ることができ、蛍光体層中の蛍光体の充填率が向上し、結果、鮮鋭性に優れた放射線画像変換パネルを得ることができる。

【0030】

また、本発明者らは、種々検討した結果、基板上の蒸発により加熱され温度が上昇していくにつれ、基板温度が上昇し、基板表面温度が上昇すると結晶径が徐々に太くなり、三角錐（コーン）状の結晶となり鮮鋭性が極端に低下するので、基板冷却をおこなうことで結晶成長における結晶径の変動を制御することができることを見いだした。

【0031】

冷却には水冷による基板冷却を行い、基板冷却部の密着には静電チャックを用いた。冷却温度は基板を冷却することで10～200℃であることが好ましい。

【0032】

また、本発明は、上述の放射線画像変換パネルの製造方法で放射線画像変換パネルを製造することにより、少なくとも1層の輝尽性蛍光体層の膜厚が120 μ m未満となり、該輝尽性蛍光体層のX線吸収量（X線吸収率）が70～95%であることを特徴としている。

【0033】

本発明者らは、更に検討した結果、薄膜でX線吸収量を増加させるために、基板上に発生する柱状結晶初期段階の柱状発生点を増やし、蛍光体の結晶先端の平均粒径を0.1～5 μ mにすることにより、結晶先端の平均粒径を小さくすることができ、ライトガイド（ファイバー）効果により、優れた鮮鋭性を維持することが可能になることを見いだした。

【0034】

柱状結晶初期段階の発生点は蒸発、蒸気濃度が高いほど発生点が多くなる。

蒸発、蒸気濃度は蒸発速度と同じであり、蒸発速度が早いほど蒸発、蒸気濃度が高く結晶成長を抑制し、柱状結晶初期段階の発生点を多くすることができる。

【0035】

柱状結晶初期段階の発生点が多い、少ないについては結晶断面のSEM写真より柱状結晶の先端径に対する基材付近の柱状の幅を測定し確認することができる。

【0036】

従って、本発明は、蒸発源の蒸発速度が0.5～10 μ m/min以上であり

、結果、輝尽性蛍光体層の膜厚が $50 \sim 120 \mu\text{m}$ 、該輝尽性蛍光体層のX線吸収量が $70 \sim 95\%$ となり、高輝度、高鮮鋭性で、X線吸収率に優れた放射線画像変換パネルを得ることができる。

【0037】

また、本発明は塗布方式で本発明の輝尽性蛍光体層を作製することが好ましく、主に蛍光体と高分子樹脂より構成され、支持体上にコーターを用いて塗設、形成される。

【0038】

塗布型蛍光体層で用いることのできる輝尽性蛍光体としては、波長が $400 \sim 900 \text{ nm}$ の範囲にある励起光によって、 $300 \sim 500 \text{ nm}$ の波長範囲の輝尽発光を示す輝尽性蛍光体が一般的に使用される。

【0039】

以下、本発明に好ましく用いられる前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体について説明する。

【0040】

前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体において、 M^1 は、Li、Na、K、Rb及びCs等の各原子から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属原子を表し、中でもRb及びCsの各原子から選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類金属原子が好ましく、更に好ましくはCs原子である。

【0041】

M^2 はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Cu及びNi等の各原子から選ばれる少なくとも1種の二価の金属原子を表すが、中でも好ましく用いられるのは、Be、Mg、Ca、Sr及びBa等の各原子から選ばれる二価の金属原子である。

【0042】

M^3 はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びIn等の各原子から選ばれる少なくとも1種の三価の金属原子を表すが、中でも好ましく用いられるのはY、Ce、Sm、Eu、Al、La、Gd、Lu、Ga及びIn等の各原子から

選ばれる三価の金属原子である。

【0043】

AはEu、Tb、In、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMgの各原子から選ばれる少なくとも1の金属原子であり、好ましくはEu金属原子でる。

【0044】

輝尽性蛍光体の輝尽発光輝度向上の観点から、X、X' 及びX'' はF、Cl、Br及びIの各原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲンで原子を表すが、F、Cl及びBrから選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子が好ましく、Br及びIの各原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子が更に好ましい。

【0045】

一般式(1)で表される化合物において、aは $0 \leq a < 0.5$ 、好ましくは $0 \leq a < 0.01$ 、bは $0 \leq b < 0.5$ 、好ましくは $0 \leq b \leq 10^{-2}$ 、eは $0 < e \leq 0.2$ 、好ましくは $0 < e \leq 0.1$ である。

【0046】

蛍光体原料としては、

(a) NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbBr、RbI、CsF、CsCl、CsBr及びCsIから選ばれる少なくとも1種の化合物が用いられる。

【0047】

(b) MgF₂、MgCl₂、MgBr₂、MgI₂、CaF₂、CaCl₂、CaBr₂、CaI₂、SrF₂、SrCl₂、SrBr₂、SrI₂、BaF₂、BaCl₂、BaBr₂、BaBr₂·2H₂O、BaI₂、ZnF₂、ZnCl₂、ZnBr₂、ZnI₂、CdF₂、CdCl₂、CdBr₂、CdI₂、CuF₂、CuCl₂、CuBr₂、CuI、NiF₂、NiCl₂、NiBr₂及びNiI₂の化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物が用いられる。

【0048】

(c) Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInの各原子から選ばれ

る少なくとも 1 種の三価金属原子を有するハロゲン化合物が用いられる。

【0049】

(d) 賦活剤の原料としては、Eu、Tb、In、Cs、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu 及び Mg 等の各原子から選ばれる金属原子を有する化合物が用いられる。

【0050】

一般式 (1) において、前記 a、b、c の数値範囲の混合組成になるように前記 (a) ~ (d) の蛍光体原料を秤量し、純水にて溶解する。

【0051】

上記の数値範囲の混合組成になるように前記 (a) ~ (d) の蛍光体原料を秤量し、純水にて溶解する。

【0052】

この際、乳鉢、ボールミル、ミキサーミル等を用いて十分に混合しても良い。

次に、得られた水溶液の pH 値 C を $0 < C < 7$ に調整するように所定の酸を加えた後、水分を蒸発気化させる。

【0053】

上記の輝尽性蛍光体のうちで、輝尽性蛍光体粒子がヨウ素を含有していることが好ましく、例えば、ヨウ素を含有する二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体、ヨウ素を含有する二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体、ヨウ素を含有する希土類元素賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体、およびヨウ素を含有するビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体は、高輝度の輝尽発光を示すため好ましく、特に、輝尽性蛍光体が Eu 付加 Ba F I 化合物であることが好ましい。

【0054】

本発明において、蛍光体層に用いられる結合剤の例としては、ゼラチン等の蛋白質、デキストラン等のポリサッカライド、またはアラビアゴムのような天然高分子物質；および、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン・塩化ビニルコポリマー、ポリアルキル（メタ）アクリレート、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セル

ロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、線状ポリエステルなどのような合成高分子物質などにより代表される結合剤を挙げることができるが、本発明では、結合剤が熱可塑性エラストマーを主成分とする樹脂であることが特徴であり、熱可塑性エラストマーとしては、例えば、上記にも記載のポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、エチレン酢酸ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、天然ゴム系熱可塑性エラストマー、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマー、ポリイソプレン系熱可塑性エラストマー、塩素化ポリエチレン系熱可塑性エラストマー、スチレンーブタジエンゴム及びシリコンゴム系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

【0055】

これらのうち、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー及びポリエステル系熱可塑性エラストマーは、蛍光体との結合力が強いため分散性が良好であり、また延性にも富み、放射線増感スクリーンの対屈曲性が良好となるので好ましい。なお、これらの結合剤は、架橋剤により架橋されたものでも良い。

【0056】

塗布液における結合剤と輝尽性蛍光体との混合比は、目的とする放射線画像変換パネルのヘイズ率の設定値によって異なるが、蛍光体に対し1～20質量部が好ましく、さらには2～10質量部がより好ましい。

【0057】

輝尽性蛍光体層塗布液の調製に用いられる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等の低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル、ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル、トリオール、キシロールなどの芳香族化合物、メチレンクロライド、エチレンクロライドなどのハロゲン化

炭化水素およびそれらの混合物などが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

なお、塗布液には、該塗布液中における蛍光体の分散性を向上させるための分散剤、また、形成後の輝尽性蛍光体層中における結合剤と蛍光体との間の結合力を向上させるための可塑剤などの種々の添加剤が混合されていてもよい。そのような目的に用いられる分散剤の例としては、フタル酸、ステアリン酸、カプロン酸、親油性界面活性剤などを挙げることができる。また、可塑剤の例としては、燐酸トリフェニル、燐酸トリクレジル、燐酸ジフェニルなどの燐酸エステル；フタル酸ジエチル、フタル酸ジメトキシエチル等のフタル酸エステル；グリコール酸エチルフタリルエチル、グリコール酸ブチルフタリルブチルなどのグリコール酸エステル；そして、トリエチレングリコールとアジピン酸とのポリエステル、ジエチレングリコールとコハク酸とのポリエステルなどのポリエチレングリコールと脂肪族二塩基酸とのポリエステルなどを挙げることができる。また、輝尽性蛍光体層塗布液中に、輝尽性蛍光体粒子の分散性を向上させる目的で、ステアリン酸、フタル酸、カプロン酸、親油性界面活性剤などの分散剤を混合してもよい。

【 0 0 5 9 】

輝尽性蛍光体層用塗布液の調製は、例えば、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、アトライター、三本ロールミル、高速インペラー分散機、K a d y ミル、あるいは超音波分散機などの分散装置を用いて行なわれる。

【 0 0 6 0 】

上記のようにして調製された塗布液を、後述する支持体表面に均一に塗布することにより塗膜を形成する。用いることのできる塗布方法としては、通常の塗布手段、例えば、ドクターブレード、ロールコーター、ナイフコーター、コンマコーター、リップコーターなどを用いることができる。

【 0 0 6 1 】

上記の手段により形成された塗膜を、その後加熱、乾燥されて、支持体上への輝尽性蛍光体層の形成を完了する。輝尽性蛍光体層の膜厚は、目的とする放射線画像変換パネルの特性、輝尽性蛍光体の種類、結合剤と蛍光体との混合比などに

よって異なるが、本発明においては、 $0.5\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ であり、より好ましくは $10\sim 500\mu\text{m}$ である。

【0062】

また、輝尽性蛍光体層には高光吸収の物質、高光反射率の物質等を含有させてもよい。これにより輝尽性蛍光体層に入射した輝尽励起光の横方向への光拡散の低減に有効である。

【0063】

高光反射率の物質とは、輝尽励起光 ($500\sim 900\text{nm}$ 、特に $600\sim 800\text{nm}$) に対する反射率の高い物質のことをいい、例えば、アルミニウム、マグネシウム、銀、インジウム、その他の金属等、白色顔料及び緑色～赤色領域の色材を用いることができる。白色顔料は輝尽発光も反射することができる。

【0064】

白色顔料としては、例えば、 TiO_2 (アナターゼ型、ルチル型)、 MgO 、 $\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb(OH)}_2$ 、 BaSO_4 、 Al_2O_3 、 M(II)FX (但し、 M(I) は Ba 、 Sr 及び Ca の各原子から選ばれるの少なくとも一種の原子であり、 X は Cl 原子又は Br 原子である。)、 CaCO_3 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、リトポン ($\text{BaSO}_4\cdot\text{ZnS}$)、珪酸マグネシウム、塩基性珪硫酸塩、塩基性磷酸鉛、珪酸アルミニウムなどがあげられる。

【0065】

これらの白色顔料は隠蔽力が強く、屈折率が大きいため、光を反射したり、屈折させることにより輝尽発光を容易に散乱し、得られる放射線像変換パネルの感度を顕著に向上させることができる。

【0066】

また、高光吸収率の物質としては、例えば、カーボンブラック、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化鉄など及び青の色材が用いられる。このうちカーボンブラックは輝尽発光も吸収する。

【0067】

また、色材は、有機又は無機系色材のいずれでもよい。

有機系色材としては、例えば、ザボンファーストブルー 3G (ヘキスト製)、

エストロールブリルブルーN-3RL (住友化学製)、D&CブルーNo. 1 (ナショナルアニリン製)、スピリットブルー (保土谷化学製)、オイルブルーNo. 603 (オリエント製)、キトンブルーA (チバガイギー製)、アイゼンカチロンブルーGLH (保土ヶ谷化学製)、レイクブルーAFH (協和産業製)、プリモシアニン6GX (稲畑産業製)、ブリルアシッドグリーン6BH (保土谷化学製)、シアンブルーBNRCS (東洋インク製)、ライオノイルブルーSL (東洋インク製) 等が用いられる。

【0068】

また、カラーインデクスNo. 24411、23160、74180、74200、22800、23154、23155、24401、14830、15050、15760、15707、17941、74220、13425、13361、13420、11836、74140、74380、74350、74460等の有機系金属錯塩色材もあげられる。

【0069】

無機系色材としては群青、例えば、コバルトブルー、セルリアンブルー、酸化クロム、 $TiO_2-ZnO-Co-NiO$ 系等の無機顔料があげられる。

【0070】

また、本発明の輝尽性蛍光体層は保護層を有していても良い。

保護層は保護層用塗布液を輝尽性蛍光体層上に直接塗布して形成してもよいし、あらかじめ別途形成した保護層を輝尽性蛍光体層上に接着してもよい。あるいは別途形成した保護層上に輝尽性蛍光体層を形成する手段を取ってもよい。

【0071】

保護層の材料としては、酢酸セルロース、ニトロセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン、ポリ四フッ化エチレン、ポリ三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体等の通常の保護層用材料が用いられる。他に透明なガラス基板を保護層としてもちいることもできる。

【 0 0 7 2 】

これらの保護層の層厚は 0. 1 ~ 2 0 0 0 μ m が好ましい。

図 1 は、本発明の放射線像変換パネルの構成の一例を示す概略図である。

【 0 0 7 3 】

図 1 において 2 1 は放射線発生装置、2 2 は被写体、2 3 は輝尽性蛍光体を含有する可視光ないし赤外光輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネル、2 4 は放射線像変換パネル 2 3 の放射線潜像を輝尽発光として放出させるための輝尽励起光源、2 5 は放射線像変換パネル 2 3 より放出された輝尽発光を検出する光電変換装置、2 6 は光電変換装置 2 5 で検出された光電変換信号を画像として再生する画像再生装置、2 7 は再生された画像を表示する画像表示装置、2 8 は輝尽励起光源 2 4 からの反射光をカットし、放射線像変換パネル 2 3 より放出された光のみを透過させるためのフィルタである。

【 0 0 7 4 】

尚、図 1 は被写体の放射線透過像を得る場合の例であるが、被写体 2 2 自体が放射線を放射する場合には、前記放射線発生装置 2 1 は特に必要ない。

【 0 0 7 5 】

また、光電変換装置 2 5 以降は放射線像変換パネル 2 3 からの光情報を何らかの形で画像として再生できるものであればよく、前記に限定されない。

【 0 0 7 6 】

図 1 に示されるように、被写体 2 2 を放射線発生装置 2 1 と放射線像変換パネル 2 3 の間に配置し放射線 R を照射すると、放射線 R は被写体 2 2 の各部の放射線透過率の変化に従って透過し、その透過像 R I (即ち、放射線の強弱の像) が放射線像変換パネル 2 3 に入射する。

【 0 0 7 7 】

この入射した透過像 R I は放射線像変換パネル 2 3 の輝尽性蛍光体層に吸収され、これによって輝尽性蛍光体層中に吸収された放射線量に比例した数の電子及び／又は正孔が発生し、これが輝尽性蛍光体のトラップレベルに蓄積される。

【 0 0 7 8 】

即ち、放射線透過像のエネルギーを蓄積した潜像が形成される。次にこの潜像

を光エネルギーで励起して顕在化する。

【0079】

また、可視あるいは赤外領域の光を照射する輝尽励起光源 24 によって輝尽性蛍光体層に照射してトラップレベルに蓄積された電子及び／又は正孔を追い出し、蓄積されたエネルギーを輝尽発光として放出させる。

【0080】

この放出された輝尽発光の強弱は蓄積された電子及び／又は正孔の数、すなわち放射線像変換パネル 23 の輝尽性蛍光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例しており、この光信号を、例えば、光電子増倍管等の光電変換装置 25 で電気信号に変換し、画像再生装置 26 によって画像として再生し、画像表示装置 27 によってこの画像を表示する。

【0081】

画像再生装置 26 は単に電気信号を画像信号として再生するのみでなく、いわゆる画像処理や画像の演算、画像の記憶、保存等が出来るものを使用するとより有効である。

【0082】

また、光エネルギーで励起する際、輝尽励起光の反射光と輝尽性蛍光体層から放出される輝尽発光とを分離する必要があることと、輝尽性蛍光体層から放出される発光を受光する光電変換器は一般に 600 nm 以下の短波長の光エネルギーに対して感度が高くなるという理由から、輝尽性蛍光体層から放射される輝尽発光はできるだけ短波長領域にスペクトル分布を持ったものが望ましい。

【0083】

本発明の輝尽性蛍光体の発光波長域は 300～500 nm であり、一方輝尽励起波長域は 500～900 nm であるので前記の条件を同時に満たすが、最近、診断装置のダウンサイジング化が進み、放射線像変換パネルの画像読み取りに用いられる励起波長は高出力で、且つ、コンパクト化が容易な半導体レーザが好まれ、そのレーザ光の波長は 680 nm であることが好ましく、本発明の放射線像変換パネルに組み込まれた輝尽性蛍光体は、680 nm の励起波長を用いた時に、極めて良好な鮮鋭性を示すものである。

【0084】

即ち、本発明の輝尽性蛍光体はいずれも 500 nm 以下に主ピークを有する発光を示し、輝尽励起光の分離が容易でしかも受光器の分光感度とよく一致するため、効率よく受光できる結果、受像系の感度を高めることができる。

【0085】

輝尽励起光源 24 としては、放射線像変換パネル 23 に使用される輝尽性蛍光体の輝尽励起波長を含む光源が使用される。特にレーザ光を用いると光学系が簡単になり、また輝尽励起光強度を大きくすることができるために輝尽発光効率をあげることができ、より好ましい結果が得られる。

【0086】

レーザとしては、例えば、He-Ne レーザ、He-Cd レーザ、Ar イオンレーザ、Kr イオンレーザ、N₂ レーザ、YAG レーザ及びその第 2 高調波、ルビーレーザ、半導体レーザ、各種の色素レーザ、銅蒸気レーザ等の金属蒸気レーザ等がある。通常は He-Ne レーザや Ar イオンレーザのような連続発振のレーザが望ましいが、パネル 1 画素の走査時間とパルスとを同期させればパルス発振のレーザを用いることもできる。

【0087】

また、フィルタ 28 を用いずに特開昭 59-22046 号に示されるような、発光の遅延を利用して分離する方法によるときは、連続発振レーザを用いて変調するよりもパルス発振のレーザを用いる方が好ましい。

【0088】

上記の各種レーザ光源の中でも、半導体レーザは小型で安価であり、しかも変調器が不要であるので特に好ましく用いられる。

【0089】

フィルタ 28 としては放射線像変換パネル 23 から放射される輝尽発光を透過し、輝尽励起光をカットするものであるから、これは放射線像変換パネル 23 に含有する輝尽性蛍光体の輝尽発光波長と輝尽励起光源 24 の波長の組合わせによって決定される。

【0090】

例えば、輝尽励起波長が500～900 nmで輝尽発光波長が300～500 nmにあるような実用上好ましい組み合わせの場合、フィルタとしては例えば東芝社製C-39、C-40、V-40、V-42、V-44、コーニング社製7-54、7-59、スペクトロフィルム社製BG-1、BG-3、BG-25、BG-37、BG-38等の紫～青色ガラスフィルタを用いることができる。又、干渉フィルタを用いると、ある程度、任意の特性のフィルタを選択して使用できる。光電変換装置25としては、光電管、光電子倍增管、フォトダイオード、フォトトランジスタ、太陽電池、光導電素子等光量の変化を電子信号の変化に変換し得るものなら何れでもよい。

【0091】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0092】

実施例1

《放射線画像変換パネル試料1～8（試料1～8）の作製》

（輝尽性蛍光体の作製）

＜蛍光体粒子－塗布＞

CsBr 1mol に対し、Eu量が5/10, 000mol となるようにCsCO₃となるように調製されたCsBr:Eu原料をモリブデンボートに充填し、 1.0×10^{-2} Paの真空状態、基板との距離を28cm、蒸発速度は10 μ m/minとし蒸発させて輝尽性蛍光体を得た。（蛍光体結晶の先端の蛍光体粒子の平均粒径は4.9 μ mであった）尚、基板温度は150℃に制御した。

【0093】

蛍光体結晶の先端の蛍光体粒子の平均粒径は、蛍光体結晶の先端の蛍光体粒子100個の粒径を電子顕微鏡で求め、その平均値を平均粒径とした。

【0094】

蛍光体層形成するために前記蛍光体とポリエステル溶液（バイロン63ss 東洋紡社製）を固形分濃度95質量%、蛍光体5質量%の樹脂溶液として混合分散

して塗料とした。

【0095】

この塗料を $188\mu\text{m}$ ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ製 $188\text{X}30$ ）支持体の表面に塗布し、乾燥雰囲気 Ar のイナートオーブン中を 80°C 、 100°C 、 110°C の 3 ゾーンの乾燥ゾーンを CS （塗布速度）（ $2\text{m}/\text{min}$ ）の速度で塗布、乾燥し輝尽性蛍光体層を形成した。

【0096】

前記輝尽性蛍光体層を有する支持体を裏面 AL 泊が貼り付けられたバリア袋（ GL-AE 凸版）に入れて密封して放射線像変換パネル試料 1（試料 1）を作製した。

【0097】

試料 1 において、表 1 に記載の如く、蒸発速度、蛍光体原料との基板間距離、基板温度を制御した以外は試料 1 と同様にして放射線像変換パネル試料 2～5（試料 2～5）を作製した。

【0098】

各試料に対して、それぞれ下記の評価を行った。

《鮮鋭性評価》

放射線画像変換パネル試料の鮮鋭性は、変調伝達関数（ MTF ）を求めて評価した。

【0099】

MTF は、放射線画像変換パネル試料に CTF チャートを貼付した後、放射線画像変換パネル試料に 80kVp の X 線を 10mR （被写体までの距離： 1.5m ）照射した後、 $100\mu\text{m}\phi$ の直径の半導体レーザ（ 680nm ：パネル上でのパワー 40mW ）を用いて CTF チャート像を走査読み取りして求めた。表の値は、 $2.01\text{lp}/\text{mm}$ の MTF 値を足し合わせた値で示す。

【0100】

《輝度、輝度分布（ムラ）の評価》

輝度はコニカ（株）製 $\text{Regius}350$ を用いて評価を行った。

【0101】

鮮鋭性評価と同様にX線をタングステン管球にて80 kV p、10 mA sで爆射線源とプレート間距離2 mで照射した後、Regius 350にプレートを設置して読みとった。得られたフォトマルからの電気信号をもとに評価を行った。

【0102】

撮影された面内のフォトマルからの電気信号分布を相対評価し、標準偏差を求め、それぞれ各試料の輝度分布（S. D.）とした。値が小さい程、輝度ムラが少ない。

《X線吸収量の測定》

28 kV pで運転されるモリブデン・ターゲット管から生じたX線を、厚さ0.03 mmのモリブデンフィルターに透過させ、64 mA・secの条件にてX線照射を行い、ターゲット管のモリブデン・アノードから105 cmの位置に配した電離型線量計（東洋メディック製：アイオネックスドーズマスター2590 B）を用いて到達X線量：Bを測定した。

【0103】

次いで、ターゲット管のモリブデン・アノードから100 cmの位置に放射線像変換パネルを配し、上記と同様な条件にてX線照射を行い、放射線像変換パネルを透過したX線量：Dを、電離型線量計を用いて測定し、以下の算出式にてX線吸収量を求めた。

【0104】

$$\text{X線吸収量 (\%)} = (D/B) \times 100$$

【0105】

【表 1】

	蒸発速度 $\mu\text{m}/\text{min}$	基板間距離 cm	基板温度 制御 (°C)	輝度	M T F (2lp/mm)	輝度ムラ (S.D.)	線吸収量28kV (%)	粒径先端 (μm)
試料 1	10	28	有	1.67	32%	10	70	4.9
試料 2	20	28	有	1.82	33%	8	85	3.8
試料 3	40	28	有	2.54	41%	7	95	2.7
試料 4	5	28	無	0.43	7%	46	65	12.2
試料 5	40	65	有	1.22	32%	9	89	4.2

粒径先端：蛍光体先端結晶の平均粒径

【0106】

表中、試料 1 ～ 3、5 が本発明の試料、試料 4 が比較の試料である

表 1 から明らかなように、本発明の試料が比較の試料に比して優れていることが分かる。

【 0 1 0 7 】

【発明の効果】

実施例で実証した如く、本発明による放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの製造方法は、安価で、輝度、輝度ムラ、鮮鋭性に優れ、且つ、X線吸収量（吸収率）に優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

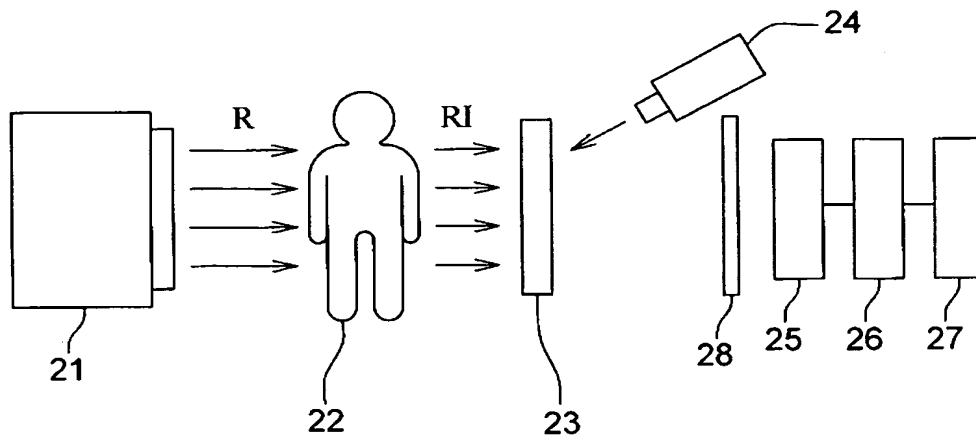
本発明の放射線像変換パネルの構成の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 2 1 放射線発生装置
- 2 2 被写体
- 2 3 放射線像変換パネル
- 2 4 輝度励起光源
- 2 5 光電変換装置
- 2 6 画像再生装置
- 2 7 画像表示装置
- 2 8 フィルタ

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安価で、輝度、輝度ムラ、鮮鋭性及びX線吸収率に優れた放射線画像変換パネル及び輝尽性蛍光体の製造方法の提供。

【解決手段】 持体上に輝尽性蛍光体層（蛍光体層）を有する放射線画像変換パネルの製造方法において、該輝尽性蛍光体層中の輝尽性蛍光体が輝尽性蛍光体原料と基板との距離を7～60cmとし、基板温度を制御し、該輝尽性蛍光体原料を 1.0×10^{-2} Paで、蒸発速度を $0.5 \sim 10 \mu\text{m}/\text{min}$ とし蒸発させて気相法で形成されることを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 7 9 2 3 0
受付番号	5 0 3 0 0 4 6 4 8 1 1
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 3 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月24日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 7 9 2 3 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社